

В.В. Горбатов, А.И. Сачук

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С МОЧЕВИНАМИ

Витебский государственный медицинский университет

В работе проведено исследование термохимии растворов элементоорганических пероксидов с мочевиной. Установлено, что элементоорганические пероксиды с мочевиной образуют донорно-акцепторные комплексы состава 1:1. Прочность комплексов возрастает с увеличением электронодонорной способности замещенной мочевины и электроакцепторной способности пероксида.

Ключевые слова: элементоорганические пероксиды, мочевины, комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Элементоорганические пероксиды (ЭОП) подгруппы кремния являются перспективными инициаторами радикальной полимеризации виниловых мономеров [1]. Электронодонорные добавки ускоряют термораспад ЭОП подгруппы кремния. При этом первичной стадией термораспада пероксидов является реакция комплексообразования пероксидов с электронододорами [2], в том числе с мочевиной [3]. Для подтверждения первичной стадии комплексообразования пероксида с электронодонором и более детального выяснения механизма комплексообразования в системе пероксид-электронодонор было проведено термохимическое изучение растворов ЭОП подгруппы кремния с мочевиной.

Целью данной работы является термохимическое исследование комплексообразования в системе ЭОП-мочевина, определение состава и констант устойчивости комплексов, природы химической связи в них, выявление влияния природы пероксида и мочевины на комплексообразующую способность ЭОП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Термохимию растворов ЭОП с мочевиной изучали на примере несимметричных ЭОП подгруппы кремния (таблица 1) с различными гетероатомами в молекуле пероксидного соединения.

Пероксиды получали и очищали по известной методике [1]. Все пероксиды представляли собой бесцветные жидкости, устойчивые при обычных условиях в течение длительного времени. Содержание основного вещества в них составляло не менее 99,8%.

В качестве мочевины использовали незамещенную мочевины, фенилмочевины, бензилмочевины, 1,3-дифенилмочевины, метилмочевины, этилмочевины, пропилмочевины, бутилмочевины и неопентилмочевины (таблица 2).

Растворителем являлся диглим, который очищали по методике [4]. Твердые замещенные мочевины и карбамид очищали многократной перекристаллизацией из абсолютного этанола до содержания основного вещества 99,8%.

Энтальпии смешения растворов пероксидов с добавками мочевины в диглиме определяли калориметрическим методом при 298 К по описанной методике [5]. При таких условиях исследованные вещества длительное время не претерпевали заметных изменений. Разность температуры калориметра за время опыта определяли при помощи термометра Бекмана.

Значение постоянной калориметра и теплоемкости раствора определяли путем расчета по аддитивной схеме. По рассчитанной теплоемкости системы и изменению температуры за время опыта рассчитывали энтальпии смешения компонентов реакционной смеси, при этом изменение энтальпий смешения проводилось при различных молярных соотношениях исходных веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Калориметрическим методом в адиабатическом калориметре были определены энтальпии смешения растворов пероксидов (I-III) в диглиме с изученными мочевиной при 298 К (таблица 3).

Как следует из таблицы 3, энтальпии смешения ЭОП подгруппы кремния со всеми изученными мочевиной отрицательны во всей области концентраций растворов, то есть при смешивании пероксида и мочевины, растворенных в диглиме, тепло выделялось. При этом максимальное выделение тепла соответствует молярному соотношению пероксид: мочевины, равному 1:1, что свидетельствует об образовании комплекса состава 1:1.

По полученным значениям энтальпий смешения растворов пероксидов (I-III) с мочевиной при различных соотношениях

Таблица 1 – Исследованные элементоорганические пероксиды

Вещество	Структурная формула
1. Триметил (трет.бутилперокси) кремния (I)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $
2. Триметил (трет.бутилперокси) германия (II)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Ge}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $
3. Триэтил (трет.бутилперокси) олова(III)	$ \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{Sn}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $

Таблица 2 – Исследованные мочевины

Вещество	Структурная формула
1. Мочевина	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} $
2. Фенилмочевина	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
3. Бензилмочевина	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
4. 1,3-Дифенилмочевина	$ \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
5. Алкилмочевины	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{R} \end{array} $ <p>где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, CH₂C(CH₃)₃</p>

Таблица 3 – Энтальпии смешения ΔH (Дж/моль смеси) пероксидов (I-III) в диглиме с мочевины при различном соотношении компонентов (моль %) при 298 К

Мочевина	Содержание мочевины (моль %) в смеси пероксид-мочевина				
	20	35	50	65	80
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$					
1,3-дифенилмочевина	-450	-680	-800	-760	-500
Фенилмочевина	-480	-740	-890	-800	-530
Бензилмочевина	-590	-840	-980	-900	-600
Мочевина	-690	-1020	-1190	-1030	-730
Этилмочевина	-770	-1100	-1280	-1120	-800
Бутилмочевина	-800	-1150	-1330	-1180	-840
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOOC}(\text{CH}_3)_3$					
1,3-дифенилмочевина	-460	-700	-830	-780	-520
Фенилмочевина	-500	-770	-920	-820	-550
Бензилмочевина	-610	-880	-1050	-950	-640
Мочевина	-720	-1080	-1280	-1100	-760
Этилмочевина	-800	-1180	-1390	-1220	-850
Бутилмочевина	-840	-1250	-1450	-1290	-880
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$					
1,3-дифенилмочевина	-430	-790	-1010	-800	-520
Фенилмочевина	-620	-980	-1220	-1020	-720
Бензилмочевина	-990	-1480	-1800	-1510	-1010
Мочевина	-1510	-2410	-2800	-2420	-1580
Метилмочевина	-1560	-2490	-2900	-2500	-1610
Этилмочевина	-1870	-2800	-3300	-2930	-2010
Пропилмочевина	-2000	-2980	-3400	-3180	-2220
Бутилмочевина	-2180	-3130	-3600	-3320	-2400
Неопентилмочевина	-2580	-3510	-3900	-3620	-2780

компонентов по методу [5] рассчитаны термодинамические параметры комплексообразования ЭОП с мочевины, которые приведены в таблице 4 для оловоорганического пероксида с алкилмочевины и бензилмочевиной при 298 К. При этом учитывались энтальпии физического смешения компонентов с диглимом.

Из таблицы 4 следует, что в присутствии алкилмочевин абсолютные значения K_c и ΔH° увеличиваются в следующем ряду радикалов R: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$. В этом же ряду уменьшалась алгебраическая величина индукционных констант Тафта алифатических радикалов σ^* [6]. Комплексообразование $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$ в диглиме в присутствии алкилмочевин и бензилмочевины описывалось корреляционным уравнением Тафта [6]:

$$\text{Lg } \frac{K_{c,i}}{K_{c,o}} = \rho \cdot \sigma^* \quad (1)$$

где $K_{c,i}$ и $K_{c,o}$ – константы устойчивости комплекса оловоорганического перок-

сида с алкилмочевиной и метилмочевиной, соответственно (таблица 4), ρ – константа реакции.

Численное значение константы реакции ρ рассчитывали по уравнению Тафта с использованием данных таблицы 4 и для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$ $\rho = -1,1$. Аналогично, используя значения K_c комплексообразования пероксидов (I-III) с алкилмочевины, рассчитали константы реакции ρ для германийорганического и кремнийорганического пероксидов. Для пероксида $(\text{CH}_3)_3\text{GeOOC}(\text{CH}_3)_3$ $\rho = -0,81$, а для $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$ $\rho = -0,72$. Отрицательное значение константы реакции ρ показывало, что при образовании комплекса происходил перенос электронной плотности от алкилмочевины (или бензилмочевины) к молекуле пероксида, причем этот перенос электронной плотности тем больше, чем выше электронодонорная способность замещенной мочевины. При этом необходимо отметить, что введение электронодонорных заместителей в молекулу мочеви-

ны увеличивало абсолютные значения K_s и ΔH° (таблица 4), то есть увеличивало прочность комплекса пероксида с замещенной мочевиной, а введение электроноакцепторного бензильного радикала в молекулу мочевины уменьшало прочность комплекса. Комплексообразующая способность с алкилмочевинами уменьшалась в ряду пероксидов: III, II, I.

Из таблицы 4 следует, что существует

линейная зависимость между термодинамическими параметрами ΔH° и ΔS° реакции комплексообразования пероксида с электронодонором. Физический смысл корреляции ΔH° и ΔS° состоит в том, что чем прочнее межмолекулярная связь в комплексе (то есть чем больше абсолютное значение ΔH°), тем больше степеней свободы теряет система при комплексообразовании (то есть больше абсолютное значение ΔS°).

Таблица 4 – Константы Тафта (σ^*) и термодинамические параметры комплексообразования $(C_2H_5)_3SnOOC(CH_3)_3$ с алкилмочевинами и бензилмочевиной в диглиме при 298° K

Мочевина	K_s , л/моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, кДж/моль*К	σ^*
Бензилмочевина	2,74	2,50	2,97	1,58	+0,215
Метилмочевина	4,73	3,83	4,56	2,45	0,000
Этилмочевина	6,10	4,48	5,33	2,85	-0,100
Пропилмочевина	6,33	4,57	5,44	2,92	-0,115
Бутилмочевина	6,57	4,66	5,54	2,95	-0,130
Неопентилмочевина	7,18	4,88	5,80	3,09	-0,165

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что элементоорганические пероксиды подгруппы кремния с мочевиной образуют донорно-акцепторные комплексы состава 1:1.

Прочность комплексов возрастает с увеличением электронодонорной способности замещенной мочевины и электроноакцепторной способности пероксида.

SUMMARY

V.V. Gorbatov, A.I. Sachuk
THE COMPLEX FORMATION
OF ELEMENT-ORGANIC
PEROXIDES WITH UREAS

The research of thermochemistry of solutions of element-organic peroxides with ureas is conducted. It is installed that element-organic peroxides with ureas make donor-acceptor complexes of composition 1:1. Durability of complexes increases with electronicdonors property of ureas and electronicacceptors property of peroxide.

Keywords: element-organic peroxides, ureas, complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров, Ю.А. Элементоорганические пероксидные инициаторы / Ю.А. Александров, Б.В. Сульдин // Труды по хи-

мии и химической технологии. – Горький. – 1965. – №3. – С. 228-231.

2. Горбатов, В.В. Разложение кремнийорганических пероксидов в присутствии электронодоноров / В.В. Горбатов, Н.В. Яблокова // Химия элементоорганических соединений. – 1976. -№4. – С. 59-61.

3. Горбатов, В.В. Термораспад элементоорганических пероксидов в присутствии мочевины / В.В. Горбатов, Э.Я. Морозова, А.И. Сачук // Вестник фармации. – 2010. - №1 (47). – С. 61-68.

4. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Э. Тупс. – М.: И. Л, 1958. – 549 с.

5. Николаев, П.Н. Энтальпии смешения двухкомпонентных систем / П.Н. Николаев, И.Б. Рабинович // Труды по химии и химической технологии. – Горький. – 1961. - №2. – С. 242-245.

6. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 136-139.

Адрес для корреспонденции:

210023, Республика Беларусь,
г. Витебск, пр. Фрунзе, 27,
Витебский государственный
медицинский университет,
кафедра общей, физической
и коллоидной химии,
тел. раб.: 8(0212) 37-23-24,
Горбатов В.В.

Поступила 20.05.2011 г.